

Abstract of Patent Publication (unexamined) No. 03-190922

Publication of unexamined Japanese application number: 03-190922

Date of publication of application: 20.8.1991(August 20, 1991)

Application number: 01-328206

Date of filing: 20.12.1989(December 20, 1989)

Title of the invention: ELECTROLYTIC POLYMERIZATION METHOD AND POLYPYRROLE

Applicant: EIKO ITO

Inventor: EIKO ITO

Abstract:

PROBLEMS TO BE SOLVED: To provide electrolytic polymerization method and polypyrrole with improved polymer yield without employing conventional methods of stirring an electrolyte, flowage, and the like to sustain high density of monomer on the electrode surface.

MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS: A method for electrolytic polymerization is carried out in the presense of a magnetic field for promoting flow by natural convection of a monomer-containing electrolyte or a magnetic filed for generating convection of an electrolyte containing a monomer. Since the presense of a magnetic field promotes flow by natural convection of an monomer-containing electrolyte or generates convection in the monomer-containing electrolyte to increase flow rate of the electrolyte along a working electrode WE and to decrease the thickness of a diffused layer, a reactive substance can be easily arrived on the surface of the working electrode WE, thereby increasing the polymer yield.

This is English translation of ABSTRACT OF JAPANESE PATENT PUBLICATION
(unexamined) No. 03-190922 translated by Yukiko Naka.

DATE: August 19, 2005

FAÇADE ESAKA BLDG. 23-43, ESAKACHO 1CHOME, SUITA, OSAKA, JAPAN



Yukiko Naka

⑫ 公開特許公報(A) 平3-190922

① Int.Cl.⁵C 08 G 61/12
H 01 F 7/00

識別記号

NL J

庁内整理番号

8215-4 J
7135-5 E

⑬ 公開 平成3年(1991)8月20日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

④ 発明の名称 電解重合法及びポリピロール

⑤ 特 願 平1-328206

⑥ 出 願 平1(1989)12月20日

特許法第30条第1項適用 1989年7月1日、高分子物理年報刊行会発行の「レポート・オン・プログ
レス・イン・ポリマー・フィジクス・イン・ジャパン第32巻」に発表

⑦ 発 明 者 伊 藤 栄 子 東京都江東区森下4丁目4番地2号

⑧ 出 願 人 伊 藤 栄 子 東京都江東区森下4丁目4番地2号

⑨ 代 理 人 弁理士 三浦 進二

明 細 書

1. 発明の名称

電解重合法及びポリピロール

2. 特許請求の範囲

(1) モノマーを含有する電解液の自然対流による流れを促進するような磁場の存在下、又はモノマーを含有する電解液の対流を生じさせるような磁場の存在下において行うことを特徴とする電解重合法。

(2) 前記磁場が、前記電解液の自然対流による流れを促進する特許請求の範囲第1項記載の電解重合法。

(3) 前記モノマーが、ピロールである特許請求の範囲第2項記載の電解重合法。

(4) 磁場の存在下にピロールを電解重合することにより調製されたことを特徴とするポリピロール。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電解重合法及び電解重合法によっ

て重合されたポリピロールに関する。

〔従来技術〕

電解重合法とは、電極表面上でモノマーを電気化学的に電解酸化あるいは電解還元して重合反応を生じさせる方法である。電解液中の電極へ電位を印加することにより、カチオンラジカルやアニオンラジカルのような反応活性種を生成し、これが重合してポリマーとなるものである。重合反応は電極表面上で起こるため、多くの場合生成ポリマーは電極表面にそのまま析出し、薄膜の形で得られる。したがって、電解重合法は機能性高分子薄膜の生成の有効な手法の一つとなっている。

電解重合法で生成される高分子薄膜は、金属に近い電導度を有するものから、完全な絶縁性のものまで、その機能は多様である。電解重合高分子薄膜を被覆した電極は、電極と高分子薄膜とを一体化した複合電極材料として注目されている。更に、電解重合法は各種の電極の(金属、半導体、炭素質の電極等)の化学修飾方法としても関心が持たれている。

電解重合を行うには、作用電極（目的に応じ、種々の金属や半導体等の電極）及び対極（白金電極や炭素電極等）、更に必要に応じて参照電極【飽和カロメル電極（SCE）やAg/Ag⁺電極】が用いられる。電解液は、少なくともモノマーと溶液に充分な電導性を与えるための支持電解質とを含み、必要に応じてpH緩衝溶液等を加える。電解重合の電解モードとしては、定電位電解法、電位走引電解法、定電流電解法、交流電解法等がある。電解重合反応のタイプには、酸化重合反応と還元重合反応とがある。電解重合反応は、電極表面上での反応活性種の電気化学的生成、プロパゲーション反応、ポリマー鎖の停止反応等からなると考えられている。

上記してきたような電解重合反応のポリマー収率を上げるために、従来、作用電極室と対極室とを焼結ガラスフィルター等で隔てた構造の電解重合槽を使用し作用電極室及び対極室でそれぞれ生成した生成物が混じり合わないようにしたり、電解液の攪はん、流動等を行い電極表面上のモノ

3

かかる磁場の電解液の流れに対する効果をMHD効果(magnetohydrodynamic effect)と言い、電解液中の支持電解質その他のイオン等に磁場が作用し、電解液の流れを加速したり、電解液に流れを生じさせるものである。

【実施例】

次に、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

酸化重合反応形のモノマーとして、ビロールを使用した。1 wt.%の水と0.08M濃度のビロールを含有するプロピレンカーボネートに支持電解質としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを0.1 M濃度に溶解した。この電解液を、第1図に示すような電解槽中で、温度0℃で、第2図に示すような二方向のそれぞれの磁場の存在下において、ビロールの電解重合を行った。

第1図では、電解槽の外槽そのものは図示せ

5

ず、温度を高く維持する方法をとるのが通常であった。

【本発明が解決しようとする問題点】

本発明は、上述のような方法をとらないでもポリマー収率の改善された電解重合法を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明によれば、モノマーを含有する電解液の自然対流による流れを促進するような磁場の存在下、又はモノマーを含有する電解液の対流を生じさせるような磁場の存在下において行うことを特徴とする電解重合法が提供される。

【作用】

本発明の電解重合法によれば、磁場の存在により、モノマーを含有する電解液の自然対流による流れが促進されるか、モノマーを含有する電解液に対流が生じさせられ、作用電極に付した電解液の流速が大きくなり、拡散層の厚さが減少するため、作用電極WE表面への反応物質の到達が容易となり、ポリマー収率を上げることができる。

4

ず、電極構造のみを図示したものである。作用電極WE（陽極）は、直径1.5 cm、厚み8 mmの円形の白金板であり、図示されている部分のみを露出して、他の部分はテフロン樹脂板1中に埋め込まれている。対極CE（陰極）は、一辺2 cm、厚み0.5 mmの正方形の白金板であり、作用電極WEに面する部分のみ露出して、他の部分はテフロン樹脂板2中に埋め込まれている。作用電極WEと対極CEは、1 cmの距離を置いて、固定棒3で互いに連結固定されている。配線4、5、6が、それぞれ作用電極WE、対極CE、及び参照電極REに接続されている。

第2図は、作用電極WE、対極CE、磁石のN極とS極の位置関係を平面図で表わしたもので、第2図(a)の場合の磁場の方向は、第1図における矢印(a)の方向に対応し、第2図(b)の場合の磁場の方向は、第1図における矢印(b)の方向に対応する。

第3図は、2 mA/cm²の定電流密度でビロールの電解重合を行った場合のポリビロールの収率比

6

と磁場強度の関係を示すのもである。ここで、ポリピロールの収率比とは、磁場の存在下でのポリピロールの生成重量 W_H を磁場の不存在下（零磁場）でのポリピロールの生成重量 W_0 で割ったものである。第3図を見ると、ポリピロール収率比 W_H/W_0 は、矢印（b）の磁場方向の場合、磁場強度の増大とともに高くなっており、矢印（a）の磁場方向の場合、磁場強度の増大とともに低下の傾向を示している。なお、第3図において、磁場強度は、磁束密度（B）の単位テスラ（T）で表わしたものであり、各点の上下に伸びる線の上端と下端は、実験データのばらつきの範囲を示すものである。

これらポリピロール生成物の導電率を測定した。結果を第4図に示す。矢印（a）の磁場方向の場合も矢印（b）の磁場方向の場合も、磁場強度の増大とともにポリピロール生成物の導電率が高くなる傾向を示しており、ポリピロール生成物の導電率の磁場方向への依存性が殆ど無いことが理解される。各点の値は、実験データの平均値を

7

第1表

磁場強度（T）	W_H/W_0
0	1.00
0.4	1.71
0.8	1.78
1.2	1.84

第5図の電解槽における作用電極WEを中心とする電解槽中の部分の状態を変わしたのが第6図（b）である。図の8本の矢印は磁力線の方向を変わしており、7の9本の矢印は電流の方向を変わしており、2本の矢印は磁場の作用による電解液を移動させる力の方向を変わしている。第8図（b）中、上方の屈曲した太い矢印は電解液の自然対流による流れの方向を変わしており、分岐した細い矢印はピロールから電子 e^- が抜けていく様子を描いたものである。この自然対

9

流を、

実施例2

実施例1で使用したと同じ電解液を、第5図に示すような電解槽中で、温度0℃で、第2図に（b）示すような方向の磁場の存在下又は不存在下において、ピロールの電解重合を行った。図示を省略した Ag^+/Ag 参照電極を基準とした作用電極WEの電位は、0.8 Vであった。

第5図の電解槽においては、作用電極WEとして角形のITO（インジウムチンオキサイド）ガラス板（生成ポリピロール膜が白金電極の場合に比べて割れ易い）を使用し、対極CEとして角形の銅板を使用した。第5図において、1は上記の電解液である。

磁束密度単位テスラ（T）で表わした磁場強度への前に定義したポリピロール収率比 W_H/W_0 の依存性を下記第1表に見ることができる。

8

流の生じる理由は次の通りである。作用電極WE上の電極反応によりピロールがポリピロールとなり作用電極WE上に析出すると、作用電極WE近傍の電解液のピロール濃度が小さくなって、作用電極WE近傍の電解液が重くなり、その結果として自然対流が生じるものである。第6図（b）の磁力線の方向の場合、磁場の作用による電解液を移動させる力の方向が上記の自然対流の方向と同じになっている。このため作用電極に沿った電解液の流れが増大し、拡散層の厚さが減少し、作用電極WE表面への反応物質ピロールの到達が容易となり、ポリピロール収率の向上が達成されるものと考えられる。

これに対して、磁力線の方向が上記の磁力線方向と正反対の場合が、第6図（a）に示す作用電極WEを中心とする電解槽中の部分の状態である。磁場の作用による電解液を移動させる力の方向が、電解液の自然対流の方向と逆になっており、自然対流を妨げることとなっている。なお、第6図（a）中の記号、矢印は、第6図（b）中

10

におけるものと同じ差を有する。

第6図(a)のような場合は、ポリピロールの収率が低下するのが普通であるが、磁場の作用による電解液を移動させる力が自然対流による電解液の流速を上回る自然対流の方向と逆方向の電解液対流流速を生じさせるに充分大きければ、本発明の目的である収率向上を達成できることは言うまでも無い。

また、電解液組成によっては、実質的に自然対流が生じ無い場合や、上向き自然対流が生じる場合もあるが、磁場の作用により対流を生じさせたり、自然対流を促進したり等すれば、本発明の目的は達成される。

実施例1及び実施例2においては、磁場の方向として代表的な二方向を用いて説明してきたが、これら以外の磁場方向を用いてもポリマー収率向上を達成できることは、これまでの説明から容易に理解されよう。

作用電極の形状については、電解液対流の観点からは角形電極が好ましいが、該電極の隅にお

1 1

本発明の電解重合法は、酸化重合反応にも、還元重合反応にも適用できる。また、電解重合の電解モードとしては、定電位電解法、電位走引電解法、定電流電解法、交流電解法等のいずれでもよい。

【効果】

本発明の電解重合法によれば、電解液の攪はん、流動等を行わなくてもポリマー収率の大幅な向上を図ることができる。

電解重合反応により電極表面上に生成したポリマー薄膜の構造、電気化学的応答や電導度等の性質は、同じモノマーを使用しても電解重合条件が異なると異なってくると言われている。かかる意味において、本発明の電解重合法のように、磁場の存在下において電解重合反応を行うことは、従来の電解重合条件に磁場という新しいファクターを加えることになり、思いがけない効果を生む可能性を秘めているものである。かかる効果の一つとして実施例1における生成ポリピロールの導電率向上を挙げることができる。

1 3

ける電流密度が高くなり、該隅でのポリマー析出量が大きくなるエッジ効果が生じる。これに対して丸型電極の場合には、かかるエッジ効果が小さくなる。

本発明の電解重合法を実施するのに使用する電解槽として、前述したような作用電極室と対極室とを焼結ガラスフィルター等で隔てた構造の電解重合槽を使用することもできる。

実施例1及び2では、モノマーとしてピロールを使用し本発明の電解重合法を説明してきたが、種々の他のモノマーに本発明の電解重合法を適用できることは言うまでも無い。本発明の電解重合法で重合できるモノマーとしては、アニリンやフェノールに代表されるようなベンゼン環にアミノ基やヒドロキシル基を有する芳香族化合物、ピロールやチオフェン等の複素環式化合物、アズレンやピレン等の2個以上の縮合芳香環を有する多環式炭化水素、ジベンゾクラウンエーテル類、ビニル基を有する化合物、ベンゼン、アセチレン誘導体などを挙げることができる。

1 2

実施例1及び2で調製されるようなポリピロールは、導電性の改良されたポリマーであり、軽量であることから、電池の隔極材として有利に使用することができる。金属板表面に析出されたポリピロール薄膜は、金属板の腐食を防ぐ働きをするので、好ましい複合電極材を提供する。また、グラッシーカーボン(glassy carbon)や金属の板上にポリピロールを析出した複合電極材は、ポリピロールの選択イオン透過性を利用し、センサー用電極としても使用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1において使用した電解槽の電極構造の斜視図である。

第2図(a)及び(b)は、作用電極、対極、磁石のN極とS極の位置関係を表わした平面図であり、第2図(a)と(b)はお互いに磁場方向が逆になる場合である。

第3図は、本発明の電解重合法に従ってピロールの電解重合を行った場合のポリピロールの収率比と磁場強度の関係を示す線図である。

1 4

第4図は、本発明の電解重合法に従ってビロールの電解重合を行った場合の生成ポリビロールの導電率の磁場強度依存性を示す線図である。

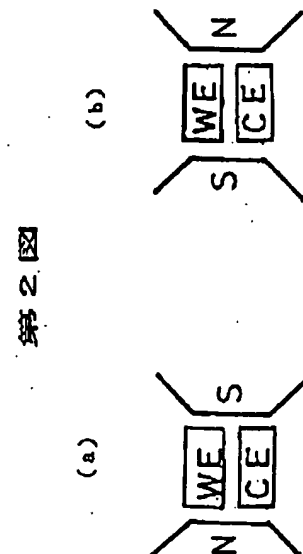
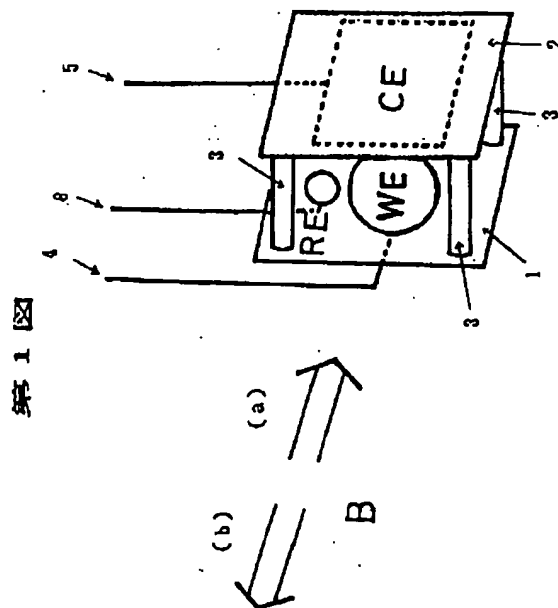
第5図は、実施例2において使用した電解槽の側断面図である。

第8図(a)及び(b)は、第5図の電解槽における作用電極WEを中心とする電解槽中の部分の状態を要した斜視図で、第8図(a)と(b)はお互いに磁力線の方向が逆の場合である。

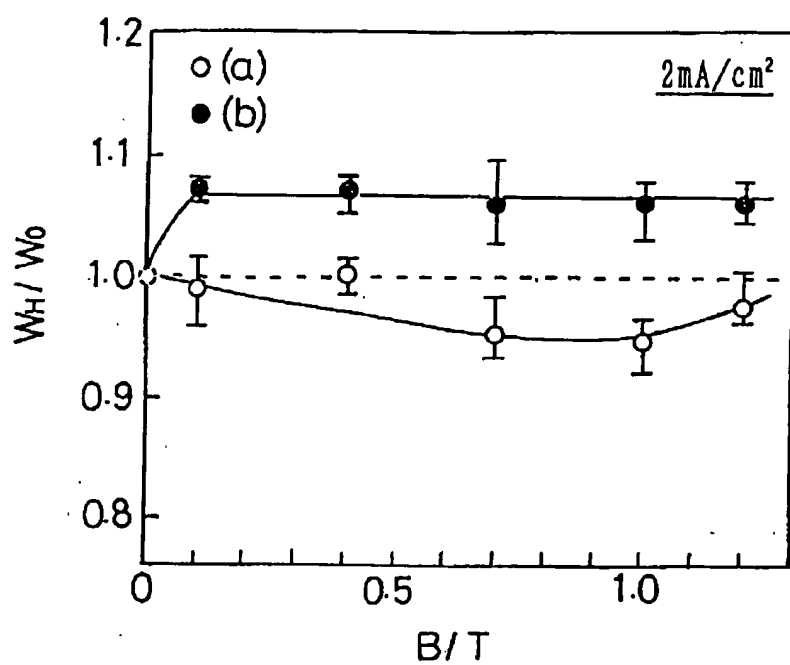
WE・・・作用電極、 CE・・・対極、
RE・・・参照電極、 N・・・N極、
S・・・S極。

特許出願人 伊藤栄子
代理人 弁理士 三浦進二

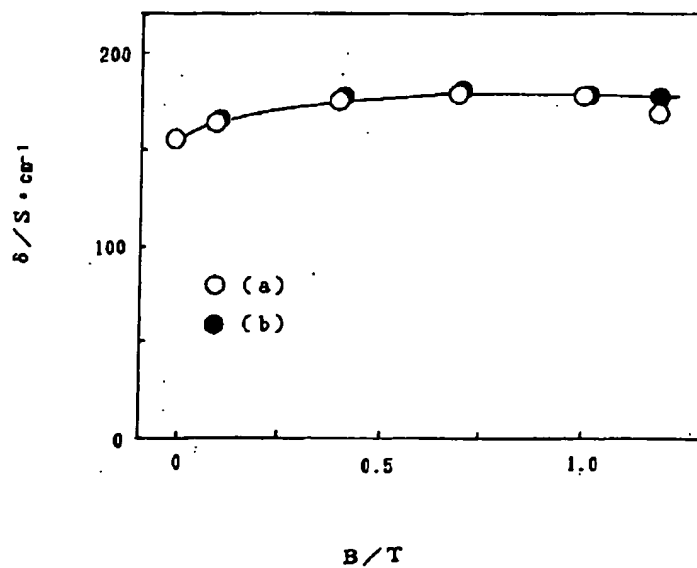
15



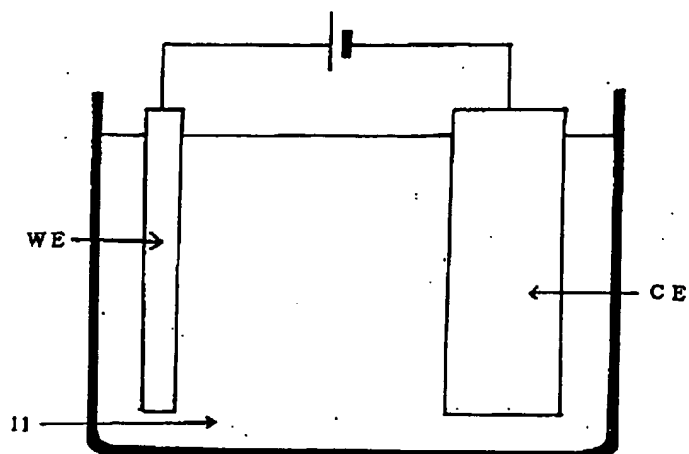
第 3 図



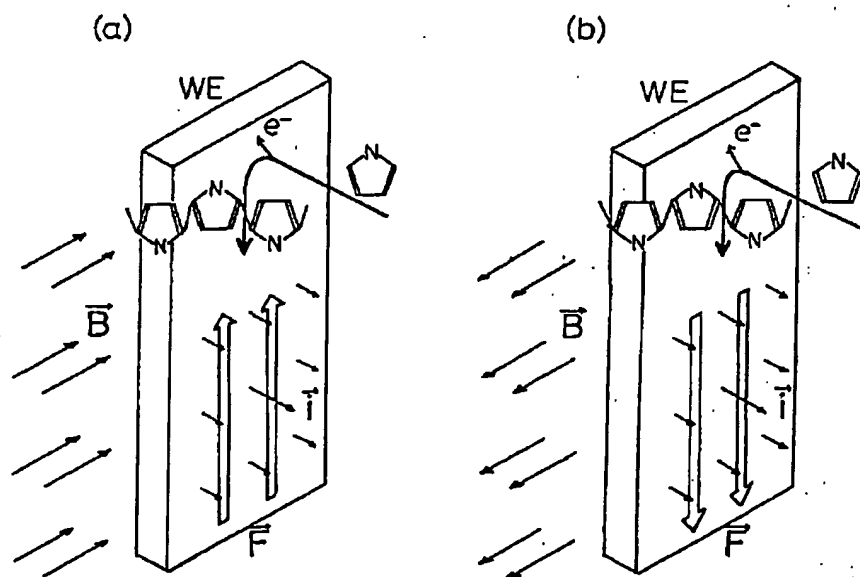
第 4 図



第 5 図



第 6 図



手続補正書（自発）

平成 2 年 4 月 6 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 328206 号

2. 発明の名称

電解重合合法及びポリビロール

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都江東区森下 4 丁目 4 番地 2 号

氏名 伊藤栄子

4. 代理人 〒113

住所 東京都文京区本郷 2 丁目 11 番地 2 号

お茶の水スカイハイツ 302号

TEL 03(814)4576

氏名 (9230) 弁理士 三浦進二

5. 補正の対象 明細書

方式
審査



(9) 明細書第 8 頁第 9 行目の「第 5 図の」の前に「第 5 図は、別のタイプの電解槽を示すものである。」を挿入する。

(10) 明細書第 8 頁第 13 行目の「使用した。」を「使用している。」と補正する。

(11) 明細書第 8 頁 15 行目から第 9 頁の第 1 表の終りまでを削除する。

(12) 明細書第 11 頁第 14 行目の「実施例 2」を「第 5 図の電解槽を用いる場合の説明」と補正する。

(13) 明細書第 12 頁第 9 行目の「2では、」を「第 5 図の電解槽を用いる場合は、」と補正する。

(14) 明細書第 14 頁第 1 行目の「及び 2」を削除する。

(15) 明細書第 15 頁第 4 行目の「実施例 2 において使用した」を「別のタイプの」と補正する。

6. 補正の内容

(1) 明細書第 1 頁第 18 行目の「4。」を「3.」と補正する。

(2) 明細書第 2 頁第 18 行目の「電極の」を「電極」と補正する。

(3) 明細書第 3 頁第 6 行目の「溶液」を「その溶液」と補正する。

(4) 明細書第 4 頁第 19 行目の「WB」を削除する。

(5) 明細書第 5 頁第 3 行目の「イオン等に」を「イオン等により導電体となった電解液中を流れる電流に」と補正する。

(6) 明細書第 5 頁第 4 行目の「作用し、」の次に「フレミングの左手の法則に従い」を挿入する。

(7) 明細書第 8 頁第 20 行目の「収率比」の次に「(1 時間の電解後の収量に基づくが、電解時間への依存性は殆ど無い。)」を挿入する。

(8) 明細書第 8 頁第 2 行目から第 8 行目までを削除する。

1

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成10年(1998)8月18日

【公開番号】特開平3-190922
 【公開日】平成3年(1991)8月20日
 【年通号数】公開特許公報3-1910
 【出願番号】特願平1-328206
 【国際特許分類第6版】

C08G 61/12 NLJ

H01F 7/00

【FI】

C08G 61/12 NLJ

H01F 7/00

平成補正書(白紙)

平成8年12月12日

特許庁長官 閣

1. 事件の請求 平成1年特許願第328206号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都江東区森下4丁目4番地2号

氏名 伊藤 栄子

3. 代理人

〒350-11

住所 埼玉県川越市寺尾115-5

TEL 0498(41)2985

氏名 (3280) 弁護士 三浦 進二

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の圖及び説明の詳細な説明の項

5. 補正の内容

(1) 明細書の「特許請求の範囲」を明細の通り補正する。

(2) 明細書第4頁第5行目の「ポリマー収率の改善」を「ポリマー収率及び/又は導電率等の物性等の改善」と補正する。

特許請求の範囲

(1) ホノマーを含む電解液の自然対流による流れを促進するような磁場の存在下、又はホノマーを含む電解液の対流を定むるような磁場の存在下などの磁場の存在下において行うことを特徴とする電解重合法。

(2) 前記磁場が、前記電解液の自然対流による流れを促進する特許請求の範囲第1項記載の電解重合法。

(3) 前記ホノマーが、ピロールである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電解重合法。

(4) 磁場の存在下にピロールを電解重合することにより得られたことを特徴とするポリピロール。